

ÜBER POLYESTER
DER
ACETYLENDICARBONSÄURE

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der Philosophisch-
naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Gustav Weissenberger

aus Wehr/Baden

Stuttgart 1954
Buchdruckerei Walter Köhrer, Stuttgart-Feuerbach



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0094

ÜBER POLYESTER
DER
ACETYLENDICARBONSÄURE

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der Philosophisch-
naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Gustav Weissenberger

aus Wehr/Baden

Stuttgart 1954

Buchdruckerei Walter Köhrer, Stuttgart-Feuerbach

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf
Antrag der Herren Professoren Dr. H. Staudinger und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 2. Juli 1953

Prof. Dr. P. Huber

Herrn *Gustav Weissenberger* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 2. Juli 1953 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 2. Juli 1953 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Polyester der Acetylendicarbonsäure

kann eingesehen und entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über Polyester der Acetylendicarbonsäure

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird die Synthese von Polyestern der Acetylendicarbonsäure beschrieben. Die Acetylenbindung wird durch polymeranaloge Hydrierung nachgewiesen; die so erhaltenen Bernsteinsäure-Polyester sind mit den früher hergestellten Polyestern identisch. Die Hydriergeschwindigkeit ist vom Molekulargewicht abhängig.

Der Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Kettengliederzahl der Polyester der Acetylendicarbonsäure entspricht der bekannten Potenzgleichung; für die untersuchten Lösungsmittel ergab sich jeweils ein niedrigerer Exponent als für die Polyester aus entsprechenden gesättigten Monomeren.

Die Polyester der Acetylendicarbonsäure sind plastische Harze ohne Faserbildungseigenschaften.

RÉSUMÉ:

On décrit la synthèse des polyesters de l'acide acétylènedicarboxylique. La liaison acétylénique est mise en évidence par hydrogénation conservant le degré de polycondensation correspondant; les polyesters d'acide succinique ainsi obtenus sont identiques à ceux préparés précédemment. La rapidité d'hydrogénation dépend du poids moléculaire.

La relation entre la viscosité et le nombre de chaînons des polyesters de l'acide acétylènedicarboxylique obéit à la loi exponentielle connue; pour les solvants utilisés, on a trouvé chaque fois un exposant inférieur à celui des polyesters formés des monomères saturés correspondants.

Les polyesters de l'acide acétylènedicarboxylique sont des résines plastiques et ne donnent pas de fils.

In einer früheren Arbeit⁴⁾ wurde der Einfluß sterisch einheitlicher Doppelbindungen, die periodisch innerhalb eines Polyestermakromoleküls

⁴⁾ H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. 8 (1952) 217.

auftreten, auf die physikalischen Eigenschaften im ungelösten Zustand und in Lösung, insbesondere auf die die Molekülgestalt charakterisierende Viskositätszahl untersucht. Zu diesem Zweck wurden Polyester der Malein-, Fumar- und Bernsteinsäure jeweils mit 1,6-Hexandiol hergestellt, die Polykondensate fraktioniert und in ihren Eigenschaften verglichen. Mit Hilfe polymeranalog verlaufender Hydrierungs- und Umlagerungsreaktionen ließ sich an diesen Polyestern zusammen mit vergleichenden chemischen und physikalischen Molekulargewichtsbestimmungen ein Konstitutionsbeweis erbringen, der für einen linearen unverzweigten Aufbau aller drei Polyester sprach. Die Untersuchungen zeigten einen großen Einfluß des sterischen Faktors⁵ der chemischen Konstitution. Während die cis-Isomeren nur Harze darstellen und in Lösung — wie aus den Viskositätsmessungen ersichtlich — stark gefaltet bzw. geknäult sind, ergibt eine Stabilisierung der Transkonfiguration bei den Fumarsäurepolyestern gegenüber der gesättigten Verbindung eine Verbesserung der Kristallisation, damit höheren Schmelzpunkt, bessere Faserbildungseigenschaften und in Lösung eine Streckung der Molekülknäuel; hier ist jedoch der Effekt, wie aus den Daten der Viskositätsbeziehung (vgl. auch Tab. 4) sich ergibt, im Vergleich zu den Unterschieden innerhalb der cis-trans-Isomeren relativ gering.

Es erschien uns nach diesen Ergebnissen an Fumar- und Maleinsäurepolyestern von besonderem Interesse, den Einfluß periodisch auftretender Dreifachbindungen auf die physikalischen Eigenschaften der gelösten und ungelösten Substanzen zu untersuchen. Wenn in der Natur auch keine makromolekularen Stoffe mit periodischen Dreifachbindungen vorkommen, so war die Synthese von Polyestern mit dieser Gruppierung doch von Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf die Theorie der Faserbildung⁵) (vergl. auch Seite 4). Polyester mit Dreifachbindung wurden schon von Marvel und Johnson⁶) hergestellt, die Butindiol mit Dicarbonsäure kondensierten. Die Produkte wurden jedoch weder durch polymeranaloge Umsetzung indentifiziert, noch wurden sie fraktioniert und ihre Molekulargewichte bestimmt; es konnte also auch nicht die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht, die für die Gestalt der Makromoleküle in Lösung (nach G. V. Schulz⁷) „physikalische Gestalt“ charakterisierend ist, festgelegt werden. Die genannten Autoren untersuchten und beschrieben lediglich die physikalischen Eigenschaften der

⁵) Vgl. z. B. H. Batzer, Makromolekulare Chem. **10** (1953) 13 und die dort angeführte Literatur.

⁶) C. S. Marvel u. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 1674.

⁷) G. V. Schulz, Z. Elektrochemie **54** (1950) 13.

ungelösten Polyester. Es mußten also nochmals Polyester mit Dreifachbindungen hergestellt werden, um sie wie die linearen gesättigten Polyester⁸⁾, die linearen substituierten⁹⁾ oder die erwähnten linearen ungesättigten⁴⁾ Polyester charakterisieren zu können.

Um die erhaltenen Polyester mit entsprechenden Polyestern der Fumar- und Maleinsäure vergleichen zu können, wurden Polyester der Acetylendicarbonsäure hergestellt, die nach der Hydrierung (vgl. S. 5) mit den bekannten Polyestern der Bernsteinsäure identifiziert werden konnten. Schon die Darstellung der Polyester der Fumarsäure und ihre Fraktionierung war sehr schwierig, da diese Polyester durch Sekundärreaktionen besonders bei erhöhter Temperatur leicht vernetzten¹⁰⁾; die diesbezüglichen Schwierigkeiten bei der Darstellung, Fraktionierung (vgl. experimentellen Teil, S. 11) und Charakterisierung der Polyester der Acetylendicarbonsäure waren noch verstärkt. So konnten die Substanzen nach der Fraktionierung nicht getrocknet isoliert werden, da durch das Trocknen begrenzt quellbare, also vernetzte Produkte entstanden. Die Fraktionen wurden in den nachstehend beschriebenen Versuchen zur Charakterisierung der Polyester immer in Lösung gehalten¹¹⁾ und nachträglich Konzentrationsbestimmungen durchgeführt.

1. Physikalische Eigenschaften der Acetylendicarbonsäurepolyester

Lineare gesättigte Polyester sind feste kristalline Substanzen, wobei die Erweichungspunkte von den Ausgangskomponenten¹²⁾ und bis zu einem gewissen Grade vom Molekulargewicht^{4, 13)} abhängig sind. Die Erweichungspunkte der ungesättigten Polyester aus Malein- bzw. Fumarsäure sind von der sterischen Konfiguration der ungesättigten Komponenten abhängig. Den Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt des Dimethyl- bzw. Polyhexandiolesters der Acetylendicarbonsäure zeigt Tab. 1; als Vergleich sind die entsprechenden Daten der Bernstein-, Malein- und Fumarsäure angeführt.

Es war zunächst überraschend, daß trotz der weiteren Versteifung durch die Dreifachbindung der Erweichungspunkt herabgedrückt wird

⁸⁾ H. Batzer, Makromolekulare Chem. **5** (1950) 5.

⁹⁾ H. Batzer u. Fr. Wiloth, Makromolekulare Chem. **8** (1952) 41.

¹⁰⁾ Vgl. H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. **8** (1952) 217, besonders S. 236 und 244 ff.

¹¹⁾ Besonders umständlich war das Wechseln des Lösungsmittels, wenn der Polyester in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden sollte.

¹²⁾ Zusammenstellung der Erweichungspunkte verschiedener Polyester vgl. Fr. Würstlin, Z. angew. Physik **2** (1950) 135; E. F. Izard, J. Polymer Sci. **8** (1952) 563.

¹³⁾ H. Batzer, Makromolekulare Chem. **10** (1953) 13, Tab. 4.

Tabelle 1. Schmelzpunkte des Dimethyl- und Polyhexandiolesters der Bernstein-, Malein-, Fumar- und Acetylendicarbonsäure

Säure	Fp. °C der Säure	Fp. °C des Dimethylesters	E. P. des Poly- hexandiolesters*)	Eigenschaften des Poly- hexandiolesters
Bernsteinsäure ..	183	19,5	58	faserig
Maleinsäure	130	-19,0	—	harzartig
Fumarsäure	287	101	104	faserig
Acetylen- dicarbonsäure .	178 u. Zers.	erstarrt nicht bei 0°	—	plastisch

*) Die Erweichungspunkte bzw. Eigenschaften gelten für ein Molekulargewicht von ca. 50 000.

und sich damit auch keine faserbildenden Eigenschaften einstellen. Dieses Ergebnis ist besonders im Hinblick auf die Anschauungen über die Voraussetzung einer Faserbildung von Bedeutung; so wird bei dem Polyester aus Terephthalsäure und Glykol (dem Terylen) die gute Faserbildung auf die planare Konfiguration des Benzolringes, seine Dispersionskräfte und den symmetrischen Aufbau zurückgeführt¹⁴⁾. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den Polyestern der Acetylendicarbonsäure vor, wobei nur die Carbonylgruppen hier senkrecht zur Ebene des planaren Anteils stehen, während bei den Terephthalsäureestern sie in der Ebene des Benzolringes liegen.

Die Polyester der Acetylendicarbonsäure besitzen keine Tendenz zur Kristallisation, wie sich aus polarisationsmikroskopischen Aufnahmen ergab¹⁵⁾. Im Gegensatz zu den faserbildenden polymeranalogen Produkten der Bernsteinsäure zeigen die Polyester der Acetylendicarbonsäure bei gekreuzten Nicols keine Aufhellung.

Die Ursache für die Schwierigkeit der Kristallisation von Estern bzw. Polyestern der Acetylendicarbonsäure wird aus Modellversuchen an Stuart'schen Kalottenmodellen ersichtlich¹⁶⁾. Das Modell eines Acetylendicarbonsäuredihexandiolesters zeigt bei gestreckter Kettenstruktur

¹⁴⁾ R. Hill u. E. E. Walker, J. Polymer Sci. **III** (1948) 609; O. B. Edgar u. R. Hill, J. Polymer Sci. **VIII** (1952) 1.

¹⁵⁾ Herrn Professor Dr. Petry, Freiburg, danken wir für die Durchführung der Aufnahmen herzlich.

¹⁶⁾ Herrn Dr. A. Sippel in der Deutschen Rhodiaceata AG., Freiburg, sind wir für die Überlassung der Kalotten zu Dank verpflichtet.

eine geringe Längenvergrößerung gegenüber dem entsprechenden Bernsteinsäureester¹⁷⁾, zwei Modelle können sich jedoch, bedingt durch den starren Teil der Acetylengruppierung, nicht in der Art lagern, daß eine Kristallisation resultieren könnte. Durch das Fehlen der Wasserstoffatome an dieser Stelle können sich die gesättigten linearen Anteile um die Achse der Acetylenbindung leichter falten, so daß eine dichte Faltung bzw. ein kompakter Knäuel begünstigt erscheint (vgl. den Abschnitt über Viskositätsmessungen S. 9).

II. Chemische Eigenschaften der Acetylendicarbonsäurepolyester

Das hervorstechendste Merkmal der Polyester aus Acetylendicarbonsäure ist die periodisch wiederkehrende Dreifachbindung im Polymeren. Diese Dreifachbindung ermöglicht mannigfaltige Additionsreaktionen und Umsetzungen nach dem Typus der Diels-Adler-Reaktion¹⁸⁾, sie läßt sich weiterhin leicht hydrieren (vgl. unten). Die große Reaktionsfähigkeit der Dreifachbindung, welche durch die konjugierte Stellung zu den Carbonylgruppen der Esterbindung noch erhöht wird, ist jedoch auch die Ursache zu Polymerisationsreaktionen, die, wie erwähnt, die Polyester sekundär vernetzen. (vgl. experimenteller Teil, S. 13).

Polymeranaloge Hydrierung

Durch katalytische Hydrierung konnte die Zahl der Dreifachbindungen quantitativ identifiziert werden. Bei allen untersuchten Polyestern wurde die errechnete Menge Wasserstoff bei der Hydrierung verbraucht (vgl. S. 14). Unter der Voraussetzung eines polymeranalogen Verlaufes der Hydrierung zu Bernsteinsäurepolyestern dient diese Reaktion als Strukturbeweis, wenn die durch Hydrierung aus Acetylendicarbonsäurepolyestern erhaltenen Bernsteinsäurepolyester in ihren Eigenschaften mit den vielfach untersuchten Polyestern übereinstimmen, die aus den gesättigten Ausgangsprodukten hergestellt wurden und deren linearer unverzweigter Aufbau als erwiesen zu betrachten ist.

Tabelle 2 bringt Molekulargewichte, die aus Messungen des osmotischen Druckes sich ergaben^{18a)}, von Fraktionen der Acetylendicarbonsäurepolyester vor und nach der Hydrierung.

¹⁷⁾ Vgl. eine entsprechende Gegenüberstellung der Bernstein-, Fumar- und Maleinsäureester bei H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. **3** (1952) 217, 219.

¹⁸⁾ Eine nähere Untersuchung solcher Reaktionen an Polymeren soll einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

^{18a)} Über Molekulargewichtsbestimmungen durch Messung des osmotischen Druckes vgl. H. Batzer, B. Mohr u. G. Weißenberger, Makromolekulare Chem. (im Druck).

Tabelle 2. Hydrierung der Acetylendicarbonsäure-Hexandiol-Polyester zu polymeranalogen Bernsteinsäure-Hexandiol-Polyestern

Produkt Nr.	$\bar{M}_{\text{osm}}$ unhydriert Chloroform	Aceton	$\bar{M}_{\text{osm}}$ hydriert Chloroform	Aceton
AH 28/8 ...	39 000	37 500	38 000	38 600
7 ...	33 100	34 200	32 000	34 800
6 ...	26 000	26 800	27 100	26 200
5 ...	21 900	20 500	20 500	21 200
AH 29/7 ...	—	32 600	—	33 100
6 ...	—	20 000	—	23 000
5 ...	—	19 000	—	18 900
AH 31/11 ..	—	64 500	—	65 200
10 ..	—	55 000	—	55 400
9 ..	—	37 200	—	36 500
8 ..	—	23 800	—	24 600
7 ..	—	21 900	—	21 500

In Tabelle 2 sind auch Werte aufgeführt, die in Chloroform und Aceton gemessen wurden; die Übereinstimmung der Molekulargewichte zeigt, daß es sich bei den vorliegenden Lösungen um echte Lösungen handelt, daß also keine Assoziate vorliegen¹⁹⁾.

Zeitlicher Verlauf der Hydrierung

Zur Ermittlung des Wasserstoffverbrauches und zur Feststellung des Endwertes wurde der zeitliche Verlauf der Hydrierung festgelegt (vgl. exp. Teil). Bei der Hydrierung von verschiedenen Fraktionen konnte die interessante Beobachtung gemacht werden, daß unter gleichen Reaktionsbedingungen (gleiche Lösungskonzentration, gleiche Katalysatormenge, gleiche Schüttelgeschwindigkeit) die Hydriergeschwindigkeit nicht identisch war, sondern vielmehr vom Molekulargewicht, resp. vom Polykondensationsgrad abhing. Abb. 1 gibt jeweils den Wasserstoffverbrauch von 0,5 g Polyester in 31 cem Aceton und 2 % Palladium als Katalysator nach 30 Minuten wieder; die höhermolekularen Produkte werden also viel langsamer hydriert.

¹⁹⁾ Über die Bedeutung dieser Frage, z. B. bei Polyvinylchlorid vgl. P. Doty, H. Wagner u. S. Singer, J. physic. Colloid Chem. **51** (1947) 32; H. Staudinger u. M. Häberle, Makromolekulare Chem. **9** (1952) 35.

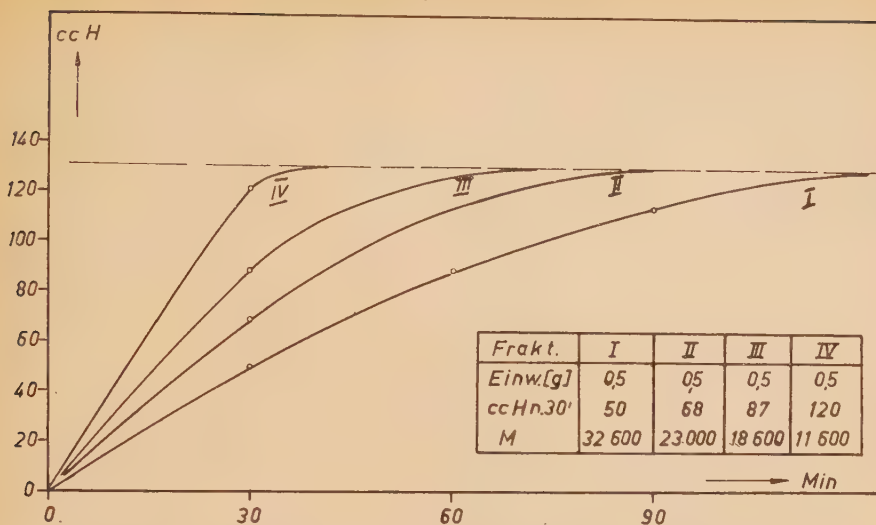


Abb. 1. Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Molekulargewicht

Die Ergebnisse dieser Messungen lassen vermuten, daß Produkte mit sehr hohem Molekulargewicht in nicht ausgesprochen guten Lösungsmitteln nur schwer oder gar nicht hydrierbar sind²⁰⁾. Diese auffallende Erscheinung könnte man sich erklären durch die gegenseitige Störung der einzelnen Fadenmolekülsegmente, wobei mit zunehmendem Polymerisationsgrad die im Knäuelinnern liegenden Molekülsegmente von der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bzw. mit dem aktivierten Wasserstoff abgeschirmt werden; d. h. der Wasserstoff kommt nur schwierig und allmählich in den inneren Bereich des Knäuels.

Interessehalber wurde mit dem Acetylendicarbonsäurepolyester auch noch eine selektive Hydrierung²¹⁾ durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß nur in einem Fall bei schneller Hydrierung eine Verbindung mit cis-Konfiguration erhalten wurde. Bei den Polymeren war äußerlich dieser Unterschied leicht festzustellen, da die Maleinsäurepolyester ein Harz darstellen. Bei den anderen Versuchen erhielt man feste Polyester der Fumarsäure, deren Bildung auf die langsamere Hydriergeschwindigkeit zurückgeführt werden kann²²⁾. Sämtliche halbhydrierten Produkte

²⁰⁾ Es wäre in diesem Fall interessant zu prüfen, wie die Hydrierung von seitenständigen, ungesättigten Gruppen im Polymeren verlaufen würde.

²¹⁾ H. Lindlar, *Helv. chim. Acta* **35** (1952) 446.

²²⁾ Vgl. E. Ott u. R. Schröter, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60** (1927) 624; F. Ott, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61** (1928) 2119.

wurden zum Beweis der vorhandenen Doppelbindung mit dem gewöhnlichen Katalysator in die entsprechenden Bernsteinsäurepolyester übergeführt.

Damit kann das in der früheren Arbeit⁴⁾ gegebene Schema der polymeranalogen Umsetzungen ungesättigter linearer Polyester gemäß Abb. 2 ergänzt werden.

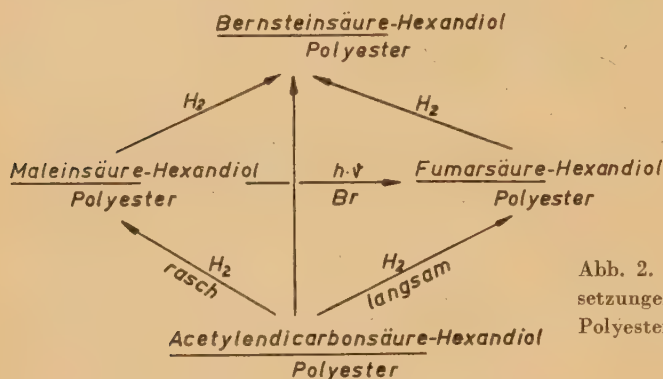


Abb. 2. Polymeranaloge Umsetzungen ungesättigter Polyester

III. Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht

Tab. 3 bringt die Viskositätszahlen in Benzol und Chloroform²³⁾ der unhydrierten und hydrierten Produkte, wobei als Molekulargewichte

Tabelle 3. Zusammenhang zwischen Molekulargewicht bzw. Kettengliederzahl und den Viskositätszahlen von Acetylendicarbonsäure-Hexandiol-Polyestern und daraus durch Hydrierung entstandenen Bernsteinsäurepolyestern

Produkt u. Fraktion	$\bar{M}_{osm}$	$\bar{n}_{osm}$	$Z_{\eta} \cdot 10^3$ Benzol	unhydriert Chloroform	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ Benzol	hydriert Chloroform
AH 28/5 .	21000	1270	3,73	6,72	4,62	6,67
6 .	26500	1620	4,18	7,36	5,32	7,40
7 .	33700	2060	4,55	8,22	6,54	7,74
8 .	38300	2340	5,40	9,75	7,01	10,13
AH 29/5 .	19000	1160	3,18	5,62	4,16	5,60
6 .	21500	1310	3,63	6,40	4,63	6,50
7 .	32800	2000	4,56	8,35	6,45	9,50
AH 31/7 .	21700	1330	3,90	6,98	4,65	6,44
8 .	24200	1480	4,42	7,61	5,10	7,04
9 .	36800	2250	5,09	9,08	6,74	9,89
10 .	55200	3380	6,07	11,43	9,10	13,80
11 .	64800	3960	6,80	12,14	10,20	15,50

jeweils die Mittelwerte der in Tab. 2 angegebenen Werte genommen wurden.

Aus den ermittelten Werten ergeben sich die Größen für die Viskositätsbeziehung

$$Z_{\eta} = K \cdot n^x, \quad (1)$$

die ebenfalls im Vergleich mit den anderen ungesättigten Polyestern Tab. 4 wiedergibt.

Tabelle 4. $K \cdot n^x$ -Werte gemäß Gl. (1) für verschiedene Hexandiol-Polyester in Lösung bei 20° C

Polyester aus Hexandiol +	für Benzol	für Chloroform
Bernsteinsäure ²⁴⁾	$3,1 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,70}$	$2,2 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,79}$
Maleinsäure ²⁴⁾	$4,1 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,60}$	$2,8 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,73}$
Fumarsäure ²⁴⁾	—	$2,5 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,80}$
Acetylendicarbonsäure	$7,0 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,55}$	$5,0 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,61}$

Bei den Werten für die Viskositätsbeziehung gelten als Fehlergrenze:

$$\begin{aligned} x &\pm 0,03 \\ K &\pm 2 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Die Werte für die Viskositätsbeziehung bestätigen demnach die Erwartungen, die sich aus den Modellversuchen an Stuart-Kalotten ergaben. Trotz der Versteifung durch die Acetylengruppierung resultiert in Lösung eine stärkere Faltung der Polyester der Acetylendicarbonsäure als bei den gesättigten linearen Polyestern der Bernsteinsäure und der gewinkelten Derivate der Maleinsäure.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskositätsbeziehung ergibt Daten, wie sie sich auch etwa bei den Polyestern der Bernsteinsäure zeigen, d. h. in Benzol erfolgt eine Vergrößerung des Wertes für den Exponenten x mit steigender Temperatur (bei 60° C, $x = 0,57$); in Chloroform eine Herabminderung des bei 20° C gefundenen Wertes (bei 50° C, $x = 0,60$) (vgl. experimentellen Teil, S. 18).

Die durch Hydrierung aus Polyestern der Acetylendicarbonsäure erhaltenen Polyester der Bernsteinsäure wurden ebenfalls auf ihr Viskosi-

²³⁾ Die Viskositätszahlen wurden nach G. V. Schulz u. F. Blaschke berechnet (vgl. S. 18).

²⁴⁾ Die Werte der Viskositätsbeziehung sind der Arbeit Anm. 4 entnommen.

tätsverhalten geprüft, indem die Werte für die Gleichung (1) ermittelt wurden. Die Werte für den Exponenten x ergaben sich bei diesen Polyestern in Benzol zu 0,71, in Chloroform zu 0,80. Hiermit sind die früher erhaltenen Daten für Polyester aus Bernsteinsäure und Hexandiol bestätigt (vgl. Tab. 4). Aus dieser Übereinstimmung ergibt sich weiterhin, daß die aus Bernsteinsäure und Hexandiol erhaltenen Polyester und die Polyester der Acetylendicarbonsäure identischen Aufbau besitzen, der nur als linear angenommen werden kann.

Es liegt also hier eine Gruppe von Polymeren vor, deren unverzweigte Struktur bewiesen ist. Diese Tatsache ist um so bedeutsamer, als in der letzten Zeit bei fast allen Polymerisaten aus Vinylverbindungen Verzweigungen festgestellt wurden.

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Acetylendicarbonsäure

Fumarsäure wird durch Bromieren in die Dibrombernsteinsäure übergeführt und durch Abspaltung von 2 HBr mittels methanolischem Alkali in die Acetylendicarbonsäure übergeführt²⁵⁾.

Bei der Aufarbeitung der Acetylendicarbonsäure ist es vorteilhaft, die vereinigten Ätherauszüge bis zur Hälfte einzudampfen, die durch Verunreinigungen gelb gefärbten Lösungen mit gereinigter Aktivkohle durchzuschütteln und schließlich durch Aktivkohle zu filtrieren. Die klare Ätherlösung wird vorsichtig im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure vollkommen getrocknet (Dauer: 2 Tage). Die absolut trockene Acetylendicarbonsäure wird in wenig absolutem Äther aufgenommen und mit dem doppelten Volumen Petroläther ausgefällt. Wenn nötig, muß diese Prozedur so lange wiederholt werden, bis der Schmelzpunkt konstant und das Produkt frei von Halogen ist²⁶⁾.

Eigenschaften: Weißes, kristallines Pulver, sehr hygroskopisch²⁷⁾, Schmp. 178–179° C unter Zersetzung²⁸⁾; leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol und Homologen.

1,10 Decandiol und 1,7 Heptandiol wurde durch Reduktion nach Bouveault-Blanc aus Sebacinsäure- bzw. Pimelinsäurediäthylester hergestellt. Die Diole wurden durch Destillation und anschließende Umkristallisation gereinigt.

2. Herstellung der Polyester

Die Versuchsbedingungen der Herstellung der Polyester der Acetylendicarbonsäure mit Hexandiol gibt Tab. 5 wieder. Es wurde nach dem Verfahren der Kondensation in

²⁵⁾ Organic Synthesis, Vol. II, S. 10 u. 177.

²⁶⁾ Absolut halogenfreie Acetylendicarbonsäure als Ausgangsprodukt der Polyester ist auch für die Hydrierung der Polyester unerlässlich, da Halogene den Katalysator vergiften.

²⁷⁾ Acetylendicarbonsäure aus Wasser gewonnen enthält 2 Mole Kristallwasser.

²⁸⁾ Der Schmelzpunkt ist von der Erwärmungsgeschwindigkeit abhängig; Angaben der Literatur 176–180° C.

Über Polyester der Acetylendicarbonsäure

Flüssigkeiten²⁹⁾ gearbeitet. Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Polykondensation ist die Löslichkeit der Monomeren und Polymeren in der Flüssigkeit. Da Acetylendicarbonsäure selbst in heißem Benzol nur schwer löslich ist, wurde eine Vorveresterung durchgeführt. Die Vorveresterung wurde in der Schmelze bei 35–45° C unter gereinigtem Stickstoff über 12–24 Stunden durchgeführt. Besonders wegen der Gefahr von Sekundärreaktionen war jedoch eine 2 Stunden dauernde Veresterung in Äther am Rückfluß (Lösungskonzentration 20–40%) günstiger. Der Äther wurde im Vakuum entfernt und durch Benzol ersetzt. Der zeitliche Verlauf der Polykondensation verlief entsprechend der Kondensation mit anderen Ausgangsprodukten²⁹⁾, das Maximum der Polyveresterung war nach ca. 20 Stunden erreicht. Bei weiterer Kondensation erfolgte keine Erhöhung des Polykondensationsgrades.

Tabelle 5. Herstellung der Polyester der Acetylendicarbonsäure mit verschiedenen Diolen.
(Lösungskonzentration 20–25%, Katalysator 2,5% p-Toluolsulfosäure)

Produkt	Ansatz	Vorkondensation in Äther, Std.	Hauptkondensation in Benzol, Std.	erreichtes $Z_{\eta} \cdot 10^2$ (Bzl.) des unfraktionierten Polyesters
AH 28 ..	A 10,8251 H 11,2150	1	21	3,23
AH 29 ..	A 11,4060 H 11,8160	1,5	44	2,85
AH 31 ..	A 11,4060 H 11,8160	2	26	3,90
A Hepta	A 5,7000 Hepta 4,9900	2	22	2,30
AD	A 5,9576 D 9,1450	3	22	4,72

Zeichenerklärung: A = Acetylendicarbonsäure
H = Hexandiol

D = Decandiol
Hepta = Heptandiol

3. Löslichkeit und Fraktionierung der Polyester

Die Polyester der Acetylendicarbonsäure wurden aus benzolischer Lösung mit Methanol fraktioniert. Die Verteilungsfunktionen³⁰⁾ zeigten, daß die Polyester der Acetylendicarbonsäure relativ einheitlich sind, wie dies schon bei Polyestern mit anderen Ausgangsprodukten gefunden wurde, die nach dem Verfahren der Flüssigkeitskondensation hergestellt wurden²⁹⁾.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde die Methode der Fällungstitration verwendet, als Fällungsmittel diente Methanol, welches zu den jeweils vorgelegten Lösungen (1%ig) so lange zugetropft wurde, bis eine Trübung wahrnehmbar war, Meßtemperatur 20° C. Über die gefundenen Daten orientiert Tab. 6.

²⁹⁾ H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. 7 (1951) 82.

³⁰⁾ Über die Verteilungsfunktionen im einzelnen vgl. Diss. G. Weißenberger, Basel 1953, S. 36 ff.

Tabelle 6. Löslichkeit von Acetylendicarbonsäurepolyester in Aceton, Chloroform, Benzol und Tetrahydrofuran bei 20° C

Produkté	$\bar{M}$	Methanolverbrauch in cm ³ für 5 cm ³ Lösung (1%) in			
		Aceton	Benzol	Chloroform	Tetrahydrofuran
AH 29/III ..	19000	1,45	2,45	2,98	3,76
BH 29/III ..	18400	2,70	5,30	8,95	5,80
AH 31/VII..	13000	1,60	2,58	3,05	3,80
BH 31/VII..	12600	3,50		10,10	6,55
AH 28/V ...	14900	1,55	1,80	3,40	4,30
BH 28/V ...	14800	2,50		8,80	5,70

Die arabische Zahl bezeichnet das Produkt, während die römische der jeweiligen Fraktion entspricht.

Aus den Daten der Tabelle ist die durchweg geringere Löslichkeit des Acetylendicarbonsäurepolyesters gegenüber dem gesättigten Polyester der Bernsteinsäure zu erkennen. Dieser Befund ist aus den gleichen Gründen wie bei den ungesättigten Polyestern der Malein- und Fumarsäure auf die verminderte Flexibilität der Moleküle infolge der starren Dreifach-Bindung, zurückzuführen³¹⁾. Weiter auffallend ist die gute Löslichkeit des Acetylendicarbonsäurepolyesters in Tetrahydrofuran, während alle bisher untersuchten Polyester, einschließlich der zu Bernsteinsäure hydrierte Acetylendicarbonsäureester, in Chloroform am besten löslich waren. Der Grund der besseren Solvation des Acetylendicarbonsäurehexandiolpolyesters in Tetrahydrofuran kann durch die ausgeprägte Wechselwirkung zwischen dem stark polaren Lösungsmittel³²⁾ und der Dreifach-Bindung, deren Polarisierbarkeit durch den vorhandenen Konjugationseffekt noch erhöht wird, gedeutet werden.

4. Eigenschaften und Elementaranalysen

Alle synthetisierten Polyester aus Acetylendicarbonsäure mit Hexandiol, Heptandiol und Decandiol sind von plastischer Konsistenz und zeigen auch bei -80° C keine kristallinen Eigenschaften (vgl. S. 234). Die Polyester mit niederem Molekulargewicht sind klebrige Schmierer und werden mit zunehmendem Polykondensationsgrad zäher und plastischer; in reinem Zustande sind die Polyester klar und farblos. Die Erweichungspunkte der erhaltenen Polyester konnten nicht genau ermittelt werden, da die Acetylendicarbonsäurepolyester sich beim Trocknen chemisch verändern und zu vernetzten, gummiartigen Substanzen führten. Die Ergebnisse der Elementaranalysen von Acetylendicarbonsäureestern aus Hexandiol, Heptandiol und Decandiol sowie die durch polymeranaloge Hydrierung erhaltenen Bernsteinsäurepolyester sind in der Tab. 7 zusammengefaßt

³¹⁾ H. M. Spurlin, J. Polymer Sci. **3** (1948) 714.

³²⁾ Dipolmoment von Tetrahydrofuran = 1,71, von Chloroform = 1,1.

Tabelle 7. Elementaranalysen verschiedener Polyester

Produkt*)	Einwaage mg	mg H ₂ O	mg CO ₂	Kohlenstoff		Wasserstoff	
				gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
AH 31/VII C ₁₀ H ₁₂ O ₄	5,077	2,850	11,400	61,27	61,20	6,28	6,12
AHepta 33 (unfrakt.) C ₁₁ H ₁₄ O ₄	4,060	2,65	9,35	62,84	62,82	7,16	6,72
AD 32 (unfrakt.) ... C ₁₄ H ₂₀ O ₄	4,722	3,520	11,546	66,73	66,6	8,34	8,03
BH 31/II C ₁₀ H ₁₆ O ₄	4,997	3,650	11,000	60,07	60,0	8,17	8,06
BHepta 33 (unfrakt.) C ₁₁ H ₁₈ O ₄	4,531	3,380	10,168	61,25	61,64	8,35	8,48
BD 32 (unfrakt.) ...	4,021	3,300	9,65	65,5	65,57	9,18	9,45

*) Die angeschriebene Bruttoformel entspricht dem Grundmolekulargewicht.

5. Über die Vernetzung der Acetylendicarbonsäurepolyester

Schon das vollständige Entfernen von Lösungsmitteln überführt die Polyester der Acetylendicarbonsäure in begrenzt quellbare Produkte. Für die vorliegenden Versuche mußten daher die Polyester immer verdünnt in Lösung gehalten werden. Für den Beginn einer Vernetzungsreaktion ist die Konzentration der Lösung von ausschlaggebender Bedeutung. Modellversuche bestätigen, daß eine merkliche Vernetzung innerhalb einer kurzen Zeit erst bei höherer Konzentration von ca. 5–10 % festzustellen war. Bei 0,5 bis 1,0 %igen Lösungen waren selbst nach 2–3 Monaten keine Viskositätsveränderungen wahrzunehmen. Das Ergebnis eines solchen Vernetzungsversuches, gemessen an der Durchlaufzeit, bringt die Abb. 3. Der Abfall der Viskosität nach dem 6. Tag wird durch das Ausfallen vernetzter Teilchen bedingt; häufig verstopfen diese Teilchen die Viskosimeterkapillare und täuschen so einen weiteren Anstieg der Viskosität vor.

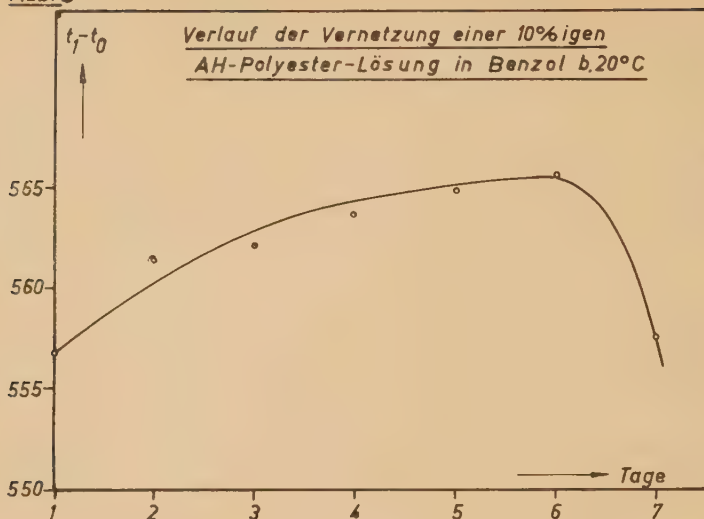
Die Vernetzung wird besonders durch Zugabe von Pyridin und Chinolin beschleunigt. Es bilden sich tiefrote bis dunkelbraune Gallerten, die sich aus der Lösung als völlig vernetzte Produkte abscheiden. Die tertiären Basen spielen als zwitterionische Additionsprodukte dabei die Rolle aktiver Zwischenprodukte³³⁾. Eine derartig gestartete Polymerisationsreaktion läuft nach dem Mechanismus der Ionenkettenpolymerisation ab.

Ein weiteres Beispiel der Vernetzung ist folgender Versuch:

Ein in Dioxan gelöster Acetylendicarbonsäurepolyester ist nach 2–3 Monaten als völlig vernetztes Produkt ausgefallen. Die Lösung wurde in einem mit Schliffstopfen versehenen Standzylinder aufbewahrt, der die ganze Zeit über bei Zimmertemperatur im Dunkeln stand, um jeden Lichteinfluß (Photopolymerisation) auszuschließen. Die Ursache dieser Reaktion kann sowohl in der Ausbildung von Sauerstoffbrücken als auch in einer Polymerisation liegen, die durch das im Dioxan entstandene Peroxyd gestartet wurde.

³³⁾ O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **498** (1932) 27.

Abb. 3



6. Polymeranaloge Hydrierung³⁴⁾

Die experimentelle Durchführung der Hydrierung erfolgte in der üblichen Schüttelapparatur bei Zimmertemperatur. Verwendet wurde gereinigter Wasserstoff aus der Flasche, der nochmals zur Reinigung durch eine Waschflasche mit Natriumplumbitlösung geschickt wurde. Als Katalysator diente Palladium auf Bariumsulfat mit einem Gehalt von 10 % Palladium³⁵⁾. Ausschlaggebend für den Verlauf der Hydrierung ist die Verwendung absolut reiner Lösungsmittel. Außer Aceton, das sich gut bewährte und leicht zu reinigen war, eignen sich Dioxan, Tetrahydrofuran, Essigester und Chloroform.

Für eine Hydrierung wurde durchschnittlich folgender Ansatz verwendet:

0,5 g = 0,003 Grundmol Polyester
bis ca. 5 % Katalysator (auf Pd bezogen)
30 ccm Aceton = ca. 2 %ige Lösung

Die Menge des verwendeten Katalysators richtete sich aus experimentellen Erfahrungen nach dem Kondensationsgrad; je größer der Kondensationsgrad, desto mehr Katalysator wurde gebraucht. Die Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes ging so vor sich, daß die Lösung vom abgesetzten Katalysator dekantiert, mit etwas Aktivkohle durchgeschüttelt und zuletzt durch Aktivkohle filtriert wurde. Die erhaltene wasserklare Lösung wird im Vakuum eingengt und der Polyester auf die übliche Weise in tiefgeköhltem Methanol ausgefällt. Diese Arbeitsweise hat gegenüber dem Zentrifugieren den Vorteil, daß der kolloidal gelöste Katalysator vollständig und in viel kürzerer Zeit entfernt werden kann; durch mehrmaliges Extrahieren mittels Chloroform als gutes Lösungsmittel wird verhindert, daß größere Mengen Polyester durch die Kohle zurückgehalten werden.

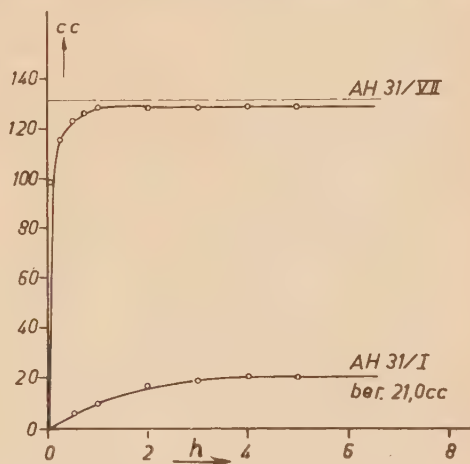
³⁴⁾ Polymeranaloge Hydrierungen wurden erstmals bei Kautschuk durch Druckhydrierung bei erhöhter Temperatur durchgeführt; vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 304.

³⁵⁾ Darstellung nach C. Paal, D.R.P. 236488 und 265500; vgl. auch C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 158, J. A. Barth, Leipzig 1948.

Über Polyester der Acetylendicarbonsäure

Der quantitative Verlauf der Wasserstoffaufnahme wurde bei jeder Hydrierung in ein Diagramm aufgenommen und der Endwert der erhaltenen Hydrierungskurve mit dem theoretisch berechneten Volumen verglichen. Das Maximum der Hydrierungskurve wurde durchschnittlich innerhalb 1–2 Stunden erreicht; bei Produkten mit niederem Polykondensationsgrad bereits nach $\frac{1}{2}$ –1 Stunde. Die Kurve verläuft steil und gerade und biegt kurz vor Erreichen des Endwertes ab. Einen Knick in der Mitte der Kurve (Äthylenstufe) und darauf ein flacheres Ansteigen war bei keinem Versuch festzustellen. Der Knick würde nach Ansicht verschiedener Autoren³⁶⁾ auf eine selektive Hydrierung hinweisen, die es ermöglicht, die Äthylenverbindung abzufangen und zu isolieren. Wie aus Abb. 4 (vgl. Tab. 8), die den zeitlichen Verlauf der Hydrierung bei einem Polyester als Beispiel wiedergibt, ersichtlich ist, ergibt sich eine kontinuierliche Kurve, d. h., die Stufen Acetylen, Äthylen und Äthan sind entsprechend dem Hydrierungsgrad statistisch verteilt vorhanden.

Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Hydrierung eines Polyesters aus Acetylendicarbonsäure und Hexandiol



Die Hydrierdaten sind aus Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8. Zeitlicher Verlauf der Hydrierungen

Fraktion	Wasserstoffverbrauch in cem nach							
	15 Min.	30 Min.	45 Min.	1 h	2 h	3 h	4 h	6 h
a) Vollhydrierung								
AH 31/I ...	—	6,0	—	10,0	17,0	19,0	20,0	20,0
AH 31/VII .	116	123	126	128	128	128	128	128
AH 31/VIII	111	117	119	119	119	119	119	119
AH 31/IX .	110	116	118	119	119	119	119	119
AD 32	78	80	—	82	82	82	82	82
A Hepta 33	164	172	174	175	175	175	175	175
b) Halbhydrierung								
MH	—	113	—	119	119	119	119	119
FH ₁	—	51	—	66	75	—	80	82
FH ₂	—	19	—	28	34	39	40	40

³⁶⁾ E. Ott u. R. Schröter, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 624; E. Ott, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2119, 2124.

7. Versuche zur selektiven Hydrierung

Nach der Vorschrift von H. Lindlar³⁷⁾ wurden Hydrierungen der Polyester der Acetylcendicarbonsäure mit Hexandiol unter Verwendung eines mit Blei desaktivierten Palladiumkatalysators durchgeführt. Diese Methode der selektiven Hydrierung wird auf dem Gebiet der Vitamine und Carotinoide bekanntlich mit Erfolg verwendet. Den zeitlichen Verlauf der selektiven Hydrierung in 2%iger Acetonlösung gibt Abb. 5 wieder (vgl. auch Tab. 8).

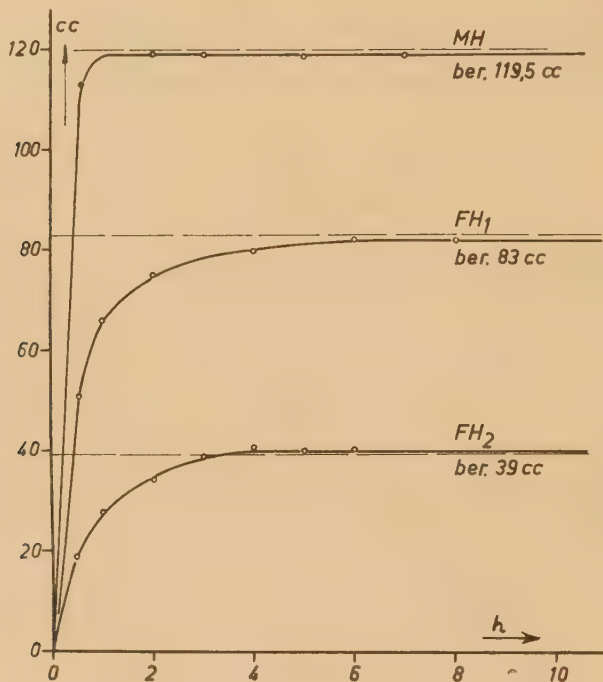


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der selektiven Hydrierung

Die experimentellen Befunde stimmen mit denen der niedermolekularen Verbindungen und mit der Theorie der Halbhydrierung gut überein³⁶⁾. Werden Maleinsäurepolyester (MH) erhalten, so ergibt sich der steilere Kurvenanstieg, also die größere Hydriergeschwindigkeit als beim Erhalt von Fumarsäurepolyestern (FH); es entsteht die energiereichere Verbindung, was die Theorie fordert und das Experiment bestätigt. Bei den meisten Hydrierungen wurden infolge des langsameren Reaktionsablaufes die stabileren Fumarsäurepolyester erhalten. Systematische Messungen zum Beweis der polymeranalogen Umsetzungen wurden nicht durchgeführt, da diese Versuche nur von orientierendem Interesse waren. Die wenigen Versuche haben jedoch gezeigt, daß es möglich ist, durch selektive Hydrierung die isomeren Äthylenverbindungen zu erhalten.

Ob Maleinsäure- oder Fumarsäurepolyester erhalten wurden, ließ sich leicht an der Beschaffenheit der halbhydrierten Produkte feststellen, da der Maleinsäurepolyester ein

³⁷⁾ H. Lindlar, *Helv. chim. Acta* **35** (1952) 446.

Über Polyester der Acetylendicarbonsäure

zähflüssiges Harz, die entsprechende Verbindung der Fumarsäure jedoch eine faserbildende Substanz mit einem Erweichungspunkt von ca. 100° C ist. Weiterhin wurden die erhaltenen Derivate verseift (vgl. Tab. 10) und die Säuren isoliert und identifiziert. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der halbhydrierten Derivate zeigt Tab. 9. Alle Produkte wurden überdies anschließend in Bernsteinsäurepolyester übergeführt und als solche nochmals identifiziert.

Tabelle 9. Ergebnisse der Elementaranalyse der zu Maleinsäure-(MH) bzw. Fumarsäure-(FH)Polyestern hydrierten Polyester der Acetylendicarbonsäure mit Hexandiol

Produkt	Einwaage mg	mg HO ₂	mg CO ₂	Kohlenstoff		Wasserstoff	
				gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
MH (C ₁₀ H ₁₄ O ₄) .	4,038	2,28	7,80	60,73	60,25	7,23	7,12
FH (C ₁₀ H ₁₄ O ₄ ..	4,112	2,65	9,15	60,75	60,25	7,21	7,12

8. Identifizierung durch Verseifungszahl und Isolierung der Säure

Ein weiterer Konstitutionsbeweis wurde ermöglicht durch den Abbau der Polyester zu den monomeren Ausgangskomponenten. Die Säure als wichtigster Bestandteil wurde isoliert und durch Schmelzpunkt bzw. Mischschmelzpunktbestimmungen identifiziert. Die Diöle wurden aus der Salzlösung extrahiert, die Dicarbonsäuren mit Mineralsäuren in Freiheit gesetzt und isoliert. Der Schmelz- und Mischschmelzpunkt ergab Übereinstimmung mit der Ausgangssäure bzw. bei hydrierten Polyestern mit Bernsteinsäure.

Die Ansätze wurden quantitativ durchgeführt, so daß die Verseifungszahlen der jeweiligen Polyester ermittelt werden konnten; die gefundenen Werte gibt Tab. 10 wieder.

Tabelle 10. Verseifungszahlen der Polyester der Acetylendicarbonsäure mit Hexandiol, Heptandiol und Decandiol und der durch Hydrierung erhaltenen Derivate

Produkt	Verseifungszahl		Produkt	Verseifungszahl	
	gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
AH	570,9	572,0	BH	559,5	561,0
A Hepta ..	532,3	534,5	B Hepta ..	521,3	524,5
AD	441,2	445,0	BD	435,1	437,6
			MH	566,0	568,0
			FH	564,0	568,0

9. Viskositätsmessungen

Die Viskositätszahlen wurden im Kapillarviskosimeter nach Ostwald bestimmt. Gemessen wurde in Benzol (Durchlaufzeit: 186–187 Sek.) und in Chloroform (Durchlaufzeit: 130 Sek.) bei einer Temperaturkonstanz von ± 0,05° C.

Um den Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Konzentration der Lösungen von Acetylendicarbonsäure-Hexandiol-Polyester zu ermitteln, wurde die Viskosität ein und desselben Produktes in verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Ergebnisse

bringt die Abb. 6. Die erhaltenen, auf die Konzentration 0 extrapolierten Viskositäts-
werte stimmten befriedigend mit denen nach der Gleichung von G. V. Schulz und F.
Blaschke³⁸⁾

$$Z_{\eta} = \frac{r_{sp}/c}{1 + K_{\eta} \cdot r_{sp}}$$

berechneten Werte überein. K_{η} ist eine Konstante und hat für Polyester den Wert 0,28³⁹⁾.

Die in Tab. 3 wiedergegebenen Viskositätszahlen wurden nach dieser Formel berechnet.

Den Einfluß der Temperatur auf die Viskositätszahl gibt Tab. 11 wieder.

**Tabelle 11. Temperaturabhängigkeit der Viskositätszahl von AH-Polyestern in Benzol
und Chloroform**

Produkt und Fraktion	$\frac{\bar{M}_{osm}}{\bar{n}_{osm}}$	Benzol	$\frac{Z_{\eta} 60^{\circ}}{Z_{\eta} 20^{\circ}}$	Chloroform	
		$Z_{\eta} \cdot 10^2$ 60° C 20° C		$Z_{\eta} \cdot 10^2$ 50° 20° C	$\frac{Z_{\eta} 50^{\circ}}{Z_{\eta} 20^{\circ}}$
AH 28/5 ...	21000	3,98	1,07	6,40	0,95
	1270	3,73		6,72	
6 ...	26500	4,49	1,07	—	—
	1620	4,18		—	
7 ...	33700	4,95	1,09	7,75	0,94
	2060	4,55		8,22	
8 ...	38300	5,65	1,05	—	—
	2340	5,40		—	
AH 29/5 ...	19000	3,39	1,06	—	—
	1160	3,18		—	
6 ...	21500	3,78	1,04	—	—
	1310	3,63		—	
7 ...	32800	4,92	1,08	7,89	0,94
	2000	4,56		8,35	
AH 31/7 ...	21700	4,16	1,07	—	—
	1330	3,90		—	
8 ...	24200	4,78	1,08	7,05	0,93
	1480	4,42		7,61	
9 ...	36800	5,30	1,04	—	—
	2250	5,09		—	
10 ...	55200	6,55	1,08	10,51	0,92
	3380	6,07		11,43	
11 ...	64800	7,16	1,05	—	—
	3960	6,80		—	

³⁸⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. **153** (1941) 130.

³⁹⁾ G. V. Schulz u. G. Sing, J. prakt. Chem. **161** (1943) 161.

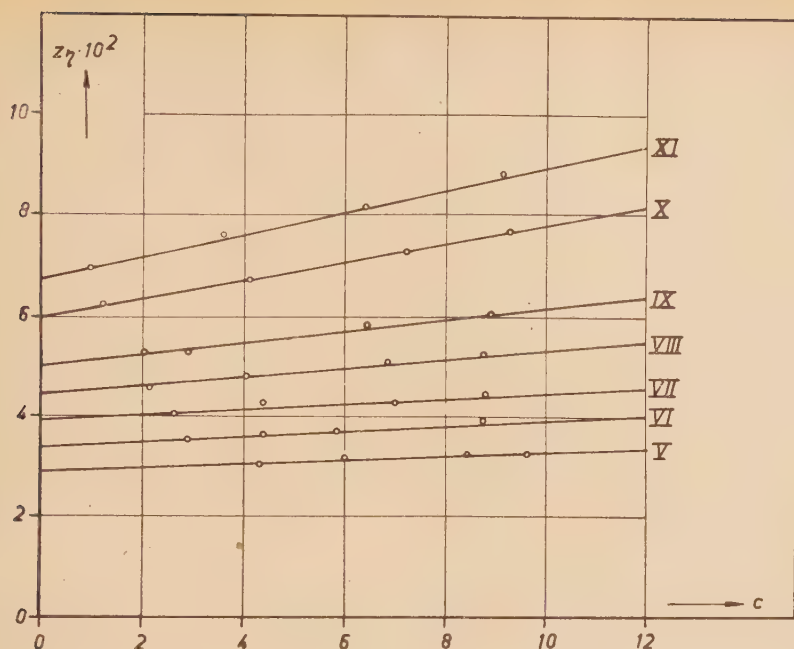


Abb. 6. Abhängigkeit des Viskositätszahl von der Konzentration; untersucht wurden die Fraktionen des Polyesters AH 31 in Benzol bei 20° C

Herrn Professor Dr. H. Staudinger, dem Direktor des Staatlichen Forschungsinstitutes, wollen wir auch an dieser Stelle für die großzügige Förderung unseren herzlichen Dank sagen.

Unser Dank gebührt weiterhin der deutschen Forschungsgemeinschaft, die das Forschungsinstitut unterstützte.

Curriculum vitae.

Am 12. 5. 1920 bin ich, Gustav Weissenberger, als Sohn des Kaufmanns Gustav Weissenberger und seiner Ehefrau Josephine geb. Thoma in Lörrach, Baden, geboren.

Nach 4jähriger Volksschulzeit besuchte ich das Realgymnasium in Säckingen und legte dort im Februar 1939 meine Reifeprüfung ab. 1939 wurde ich zum Militärdienst eingezogen und kehrte 1945 aus der Kriegsgefangenschaft zurück. Das Studium der Chemie absolvierte ich von 1946—1950 an der Universität Basel. Im Jahre 1947 heiratete ich Fräulein Hildegard Trefzger aus Wehr/Baden.

Die vorliegende Dissertation führte ich von 1950—1952 im Staatl. Forschungsinstitut für Makromolekulare Chemie, Direktor Prof. Dr. H. Staudinger, in Freiburg im Breisgau unter Leitung von Herrn Doz. Dr. H. Batzer aus.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

H. Batzer, H. Erlenmeyer, C. Grob, P. Huber, K. Kuhn, W. Kuhn, E. Miescher, T. Reichstein, E. Salin, E. Schlittler, H. Staudinger und R. Wizinger.

Allen Herren möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen herzlich danken.

